

AN 2003-282500 [28] WPIDS
 DNC C2003-074029
 TI Preparation of asymmetric
 4-(4'-(4-hydroxyphenyl)cyclohexyl)-1-
 hydroxybenzenes, e.g. for synthetic resins and photoresist,
 using
 cyclohexanone derivative, substituted phenols, acid and
 thermal
 decomposition and hydrogenation.
 DC A41 E14 G06
 PA (HONU) HONSHU CHEM IND CO LTD
 CYC 1
 PI JP 2002363117 A 20021218 (200328)* 10<--
 ADT JP 2002363117 A JP 2001-169451 20010605
 PRAI JP 2001-169451 20010605
 AN 2003-282500 [28] WPIDS
 AB JP2002363117 A UPAB: 20030501
 NOVELTY - Preparation of
 4-(4'-(4-hydroxyphenyl)cyclohexyl)-1-
 hydroxybenzenes comprises:
 (1) reaction of 4- (4-hydroxyphenyl)cyclohexanone with
 substituted
 phenols in the presence of an acid catalyst;
 (2) thermal decomposition of the resulting
 hydroxyphenyl-substituted
 cyclohexylidene bisphenols; and
 (3) hydrogenation of the resulting reaction mixture.
 DETAILED DESCRIPTION - Preparation of 4-(4'-(4-
 hydroxyphenyl)cyclohexyl)-1-hydroxybenzenes of formula (I)
 comprises:
 (1) reaction of 4- (4-hydroxyphenyl)cyclohexanone (II)
 with
 substituted phenols of formula (III) in the presence of an
 acid catalyst;
 (2) thermal decomposition of the resulting
 hydroxyphenyl-substituted
 cyclohexylidene bisphenols of formula (IV); and
 (3) hydrogenation of the resulting reaction mixture to
 give (I).
 R = 1-12C alkyl, alkoxy or haloalkoxy, 5-6C
 cycloalkoxy or
 halocycloalkoxy, phenyl or hydroxyl; and
 n = 0-3.
 USE - Used as materials for synthetic resins e.g. liquid
 crystal
 polyester, polycarbonate and polyurethane,
 materials/intermediates for
 electronic display devices and materials for photoresist.
 ADVANTAGE - Prepared with high purity in high yield from
 easy-to-obtain materials. The asymmetric
 4-(4'-(4-hydroxyphenyl)cyclohexyl)-1-hydroxybenzenes are
 expected to
 excel in solubility when compared with their symmetric
 equivalents.

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-363117

(P2002-363117A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 7 C 37/52

C 0 7 C 37/52

4 H 0 0 6

39/17

39/17

4 H 0 3 9

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願2001-169451 (P2001-169451)

(22) 出願日

平成13年 6 月 5 日 (2001. 6. 5)

(71) 出願人 000243272

本州化学工業株式会社

東京都中央区京橋 1 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 村垣 耕司

和歌山市小雑賀二丁目 5 番 115 号 本州化学工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 平嶺 正

和歌山市小雑賀二丁目 5 番 115 号 本州化学工業株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100079120

弁理士 牧野 逸郎

最終頁に続く

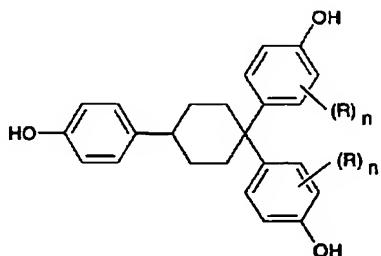
(54) 【発明の名称】 4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 1- ヒドロキシベンゼン類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 工業的に容易に入手し得る原料を用いると共に、工業的に実施の容易な反応条件下に反応を行って、特に、分子の一方の末端の 4- ヒドロキシフェニル基にのみ、例えば、アルキル基のような置換基をもつ非対称構造の 4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 1- ヒドロキシベンゼン類を高収率、高純度で製造する方法を提供する。

【解決手段】 一般式 (I)

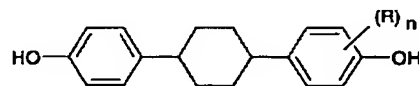
【化 1】



(I)

アルコキシル基若しくはハロアルコキシル基、それぞれ炭素数 5 若しくは 6 のシクロアルキル基、シクロアルコキシル基若しくはハロシクロアルコキシル基、フェニル基又はヒドロキシル基を示し、n は 0 ~ 3 の整数である。) で表されるヒドロキシフェニル置換シクロヘキシルリデンスフェノール類を熱分解し、次いで、得られた反応混合物を水素化反応に付して、一般式 (II)

【化 2】



(II)

(式中、R 及び n は上記と同じである。) で表される 4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 1- ヒドロキシベンゼン類を得る。

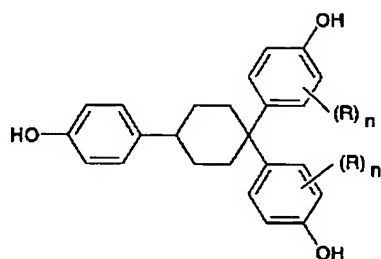
(式中、R は、それぞれ炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I)

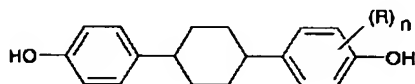
【化 1】



(I)

(式中、R は、それぞれ炭素数 1～12 のアルキル基、アルコキシ基若しくはハロアルコキシ基、それぞれ炭素数 5 若しくは 6 のシクロアルキル基、シクロアルコキシ基若しくはハロシクロアルコキシ基、フェニル基又はヒドロキシ基を示し、n は 0～3 の整数である。) で表されるヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類を熱分解し、次いで、得られた反応混合物を水素化反応に付することを特徴とする一般式 (II)

【化 2】

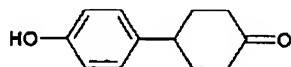


(II)

(式中、R 及び n は上記と同じである。) で表される 4-(4'-(4''-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)-1-ヒドロキシベンゼン類の製造方法。

【請求項 2】 化学式 (III)

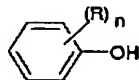
【化 3】



(III)

で表される 4-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサノンと一般式 (IV)

【化 4】



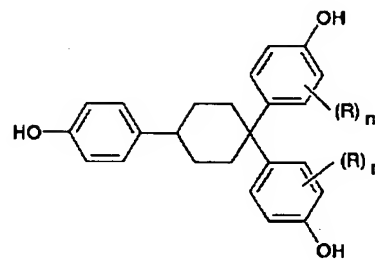
(IV)

(式中、R は、それぞれ炭素数 1～12 のアルキル基、アルコキシ基若しくはハロアルコキシ基、それぞれ炭素数 5 若しくは 6 のシクロアルキル基、シクロアルコキシ基若しくはハロシクロアルコキシ基、フェニル基又はヒドロキシ基を示し、n は 0～3 の整数である。) で表される置換フェノール類を酸触媒の存在下に

2

反応させて、一般式 (I)

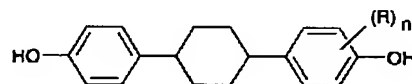
【化 5】



(I)

(式中、R 及び n は上記と同じである。) で表されるヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類を生成させ、これを熱分解し、次いで、得られた反応混合物を水素化反応に付することを特徴とする一般式 (II)

【化 6】



(II)

(式中、R 及び n は上記と同じである。) で表される 4-(4'-(4''-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)-1-ヒドロキシベンゼン類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、4-(4'-(4''-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)-1-ヒドロキシベンゼン類の製造方法に関し、詳しくは、液晶ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン等の合成樹脂原料、電子表示素子の原料やその製造中間体、半導体等のフォトリソグの原料等の用途に有用性が期待できる 4-(4'-(4''-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)-1-ヒドロキシベンゼン類を高純度、高収率で得ることのできる製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、例えば、特開平 1-168634 号公報に、1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンを原料とし、水酸化ナトリウム等のアルカリ触媒とパラジウム/炭素等の水素移動触媒とを用いて、窒素ガス雰囲気下、オートクレーブ中で熱分解して、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンを得る方法が開示されている。

【0003】 しかし、この方法によれば、熱分解生成物中間体の不均化反応によって、4, 4'-ジヒドロキシー-p-ターフェニルが副生するので、収率が 50% 程度と低い。また、この方法によれば、分子の一方の末端の 4-ヒドロキシフェニル基にのみ、置換基を有する非対称の 4-(4'-(4''-ヒドロキシフェニル)シクロ

10

30

40

50

ヘキシル) - 1-ヒドロキシベンゼン類を製造することはできない。

【0004】また、米国特許第3461098号公報には、フェノール又はアルキル置換フェノールと1, 3-シクロヘキサジエンを酸性カチオン交換樹脂等の酸性触媒の存在下に反応させて、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン類を得る方法が開示されている。

【0005】しかしながら、この方法によれば、高価な原料を用いる難点があるほか、長時間の反応を要するという問題もある。また、上述した方法と同様に、この方法によれば、分子の一方の末端の4-ヒドロキシフェニル基にのみ、置換基を有する非対称の4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)-1-ヒドロキシベンゼン類を製造することはできない。

【0006】

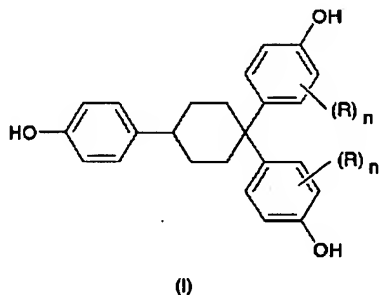
【発明が解決しようとする課題】本発明は、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)-1-ヒドロキシベンゼン類の製造における上述した問題を解決するためになされたものであって、本発明の目的は、工業的に容易に入手し得る原料を用いると共に、工業的に実施の容易な反応条件下に反応を行って、特に、分子の一方の末端の4-ヒドロキシフェニル基にのみ、例えば、アルキル基のような置換基をもつ非対称構造の4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)-1-ヒドロキシベンゼン類を高収率、高純度で製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、一般式 (I)

【0008】

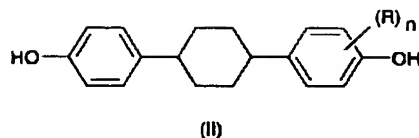
【化7】



【0009】(式中、Rは、それぞれ炭素数1~12のアルキル基、アルコキシル基若しくはハロアルコキシル基、それぞれ炭素数5若しくは6のシクロアルキル基、シクロアルコキシル基若しくはハロシクロアルコキシル基、フェニル基又はヒドロキシル基を示し、nは0~3の整数である。)で表されるヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類を熱分解し、次いで、得られた反応混合物を水素化反応に付することを特徴とする一般式 (II)

【0010】

【化8】

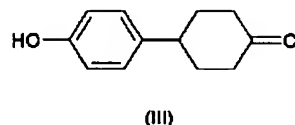


【0011】(式中、R及びnは上記と同じである。)で表される4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)-1-ヒドロキシベンゼン類の製造方法が提供される。

【0012】更に、本発明によれば、化学式 (III)

【0013】

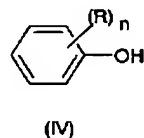
【化9】



【0014】で表される4-(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサノンと一般式 (IV)

【0015】

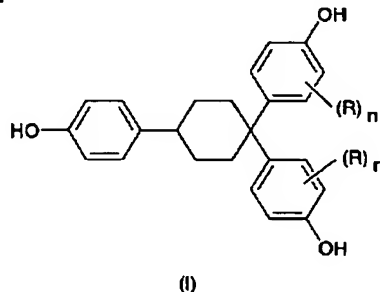
【化10】



【0016】(式中、Rは、それぞれ炭素数1~12のアルキル基、アルコキシル基若しくはハロアルコキシル基、それぞれ炭素数5若しくは6のシクロアルキル基、シクロアルコキシル基若しくはハロシクロアルコキシル基、フェニル基又はヒドロキシル基を示し、nは0~3の整数である。)で表される置換フェノール類を酸触媒の存在下に反応させて、一般式 (I)

【0017】

【化11】

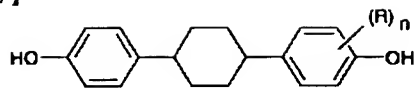


【0018】(式中、R及びnは上記と同じである。)で表されるヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類を生成させ、これを熱分解し、次いで、得られた反応混合物を水素化反応に付することを特徴とする一般式 (II)

5

【0019】

【化12】



(iii)

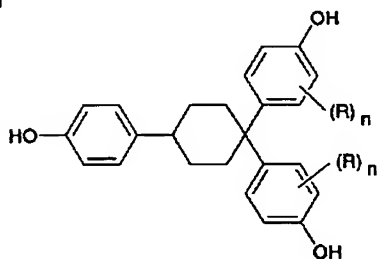
【0020】（式中、R及びnは上記と同じである。）
で表される4-（4'-（4''-ヒドロキシフェニル）
シクロヘキシル）-1-ヒドロキシベンゼン類の製造方
法が提供される。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の4-（4'-（4''-ヒ
ドロキシフェニル）シクロヘキシル）-1-ヒドロキシ
ベンゼン類の製造方法によれば、出発原料として、一般
式（I）

【0022】

【化13】



(ii)

【0023】（式中、Rは、それぞれ炭素数1～12の
アルキル基、アルコキシル基若しくはハロアルコキシル
基、それぞれ炭素数5若しくは6のシクロアルキル基、
シクロアルコキシル基若しくはハロシクロアルコキシル
基、フェニル基又はヒドロキシル基を示し、nは0～3
の整数である。）で表されるヒドロキシフェニル置換シ
クロヘキシリデンビスフェノール類が用いられる。

【0024】上記一般式（I）で表されるヒドロキシフ
ェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類におい
て、Rは、それぞれ炭素数1～12のアルキル基、アル
コキシル基若しくはハロアルコキシル基、それぞれ炭素
数5若しくは6のシクロアルキル基、シクロアルコキシル
基若しくはハロシクロアルコキシル基、フェニル基又は
ヒドロキシル基を示し、nは0～3の整数である。

【0025】上記炭素数1～12のアルキル基として、
具体的には、例えば、メチル基又はエチル基のほか、炭
素数3以上の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を挙げるこ
とができ、それらの具体例として、例えば、イソプロピ
ル基、t-ブチル基、n-ヘプチル基、n-デシル基等
を挙げるができる。上記炭素数5若しくは6のシク
ロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基又は
シクロヘキシル基を挙げるができる。

【0026】炭素数1～12のアルコキシル基として

6

は、具体的には、メトキシル基又はエトキシル基のほ
か、炭素数3以上の直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシル
基を含み、例えば、プロポキシル基、イソプロポキシル
基、t-ブトキシル基、s-ブトキシル基、n-ヘプト
キシル基、n-デシロキシル基等を挙げるができる。
上記炭素数5若しくは6のシクロアルコキシル基と
しては、シクロペントキシル基又はシクロヘキトシキ
ル基を挙げるができる。

【0027】また、炭素数1～12のハロアルコキシル
基としては、具体的には、例えば、モノクロロメトキシル
基、ジクロロメトキシル基、モノクロロエトキシル
基、モノクロロイソプロポキシル基、モノブロムメトキ
シル基、ジブロムメトキシル基、モノブロムエトキシル
基、ジフルオロメトキシル基、トリフルオロメトキシル
基等を挙げるができる。上記炭素数5若しくは6の
ハロシクロアルコキシル基としては、クロロシクロペン
トキシル基又はクロロシクロヘキトシキル基を挙げるこ
とができる。

【0028】これらのなかでは、Rは、炭素数1～6の
アルキル基、アルコキシル基、ハロアルコキシル基、フ
ェニル基又はヒドロキシル基であることが好ましい。

【0029】従って、上記一般式（I）で表されるヒド
ロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール
類としては、具体的には、例えば、1-（4-ヒドロキシ
フェニル）-4, 4-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロ
ヘキサン、1-（4-ヒドロキシフェニル）-4, 4-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1-（4-ヒドロキシフェニル）-4, 4-ビス（2-メチル-4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1-（4-ヒドロキシフェニル）-4, 4-ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1-（4-ヒドロキシフェニル）-4, 4-ビス（3, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1-（4-ヒドロキシフェニル）-4, 4-ビス（2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1-（4-ヒドロキシフェニル）-4, 4-ビス（2, 3, 6-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1-（4-ヒドロキシフェニル）-4, 4-ビス（3-エチル-4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1-（4-ヒドロキシフェニル）-4, 4-ビス（2-エチル-4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1-（4-ヒドロキシフェニル）-4, 4-ビス（3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1-（4-ヒドロキシフェニル）-4, 4-ビス（2-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1-（4-ヒドロキシフェニル）-4, 4-ビス（3-イソブチル-4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1-（4-ヒドロキシフェニル）-4, 4-ビス（2-イソブチル-4-ヒドロキシフェニル）シクロ

ヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(3-s-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(2-s-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(3-イソプロピル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(3-イソプロピル-5-メチル)-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(3-t-ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(3-n-ヘプチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(3-シクロヘキシル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(3, 5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(3-t-ブトキシ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(2-モノクロロメトキシ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(3-トリフルオロメトキシ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(3, 5-ジフェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4, 4-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等を挙げることができる。

【0030】本発明の方法において、出発原料である上記一般式(I)で表されるヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類は、例えば、特開2000-63308号公報に記載されているように、酸触媒の存在下に、4-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサノンに置換フェノール類を反応させることによ

て容易に得ることができる。

【0031】本発明において、上記ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解は、触媒の不存在下に行ってもよいが、好ましくは、アルカリ触媒の存在下に行われる。このアルカリ触媒としては、特に、限定されるものではないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、ナトリウムフェノキシド、カリウムフェノキシド等のアルカリ金属フェノキシド、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属水酸化物等を挙げることができる。これらのなかでは、特に、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが好ましく用いられる。

【0032】本発明において、このように、アルカリ触媒を用いる場合は、アルカリ触媒は、ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類100重量部に対して、通常、0.01~30重量部、好ましくは、0.1~10重量部の範囲で用いられる。触媒の使用形態は、特に制限はないが、仕込み操作が容易である点から、好ましくは、10~50重量%の水溶液として用いられる。

【0033】本発明によれば、上記ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解は、原料であるヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類及び/又はその熱分解による反応生成物の融点が高いので、上記ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解温度において、その液状性の改善を図るため、更には、その熱分解による反応生成物の熱重合を防止するために、好ましくは、反応溶媒の存在下に行われる。本発明によれば、上記ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解による反応生成物は、その脱水素反応による反応生成物の構造に基づいて、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-シクロヘキセン類であると推定される。

【0034】上記反応溶媒としては、熱分解温度において不活性であり、しかも、反応混合物から留出しない溶媒であれば、特に限定されるものではないが、例えば、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール等のポリエチレングリコール類、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール等のポリプロピレングリコール類、グリセリン等の多価アルコール類が用いられる。また、市販の有機熱媒体である「サームエス」(新日鉄化学(株)製)や「SK-OIL」(綜研化学(株)製)等も用いられる。

【0035】本発明によれば、このような溶媒は、用いるヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェ

10

20

30

40

50

ノール類 100 重量部に対して、通常、10～150 重量部、好ましくは、30～100 重量部の範囲で用いられる。

【0036】本発明によれば、ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解は、通常、150～300℃の範囲、好ましくは、180～250℃の範囲の温度で行われる。熱分解温度が低すぎる

ときは、反応速度が遅すぎ、他方、熱分解温度が高すぎる

ときは、望ましくない副反応が多くなるからである。また、熱分解の反応圧力は、特に、限定されるものではないが、通常、常圧乃至減圧下の範囲であり、例えば、1～760mmHg ゲージの範囲、好ましくは、30～50mmHg

ゲージの範囲である。

【0037】このような反応条件において、ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解は、通常、1～6 時間程度で終了する。熱分解反応は、例えば、分解反応によって生成するアルキルフェノール類の留出がなくなった時点

をその終点とすることができる。

【0038】好ましい態様によれば、ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解反応は、例えば、反応容器にヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類とアルカリ触媒とテトラエチレングリコール等の溶媒を仕込み、温度 190～220℃、圧力 30～50mmHg

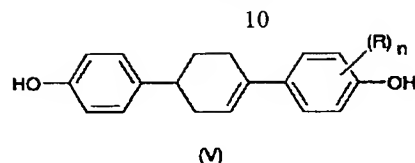
ゲージで 3～6 時間程度、分解反応によって生成したアルキルフェノール類を留去しながら、

【0039】本発明によれば、このようなヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解反応の終了後、上記熱分解にアルカリ触媒を用いた場合には、得られた反応混合物に酸を加えてアルカリを中和することによって、含水油状の反応混合物を得ることができる。本発明によれば、このような含水油状の反応混合物から、必要に応じて、反応生成物を分離、精製した後、これを次工程の水素化反応に供することができる。

【0040】即ち、上記含水油状の反応混合物にメチルイソブチルケトン等の有機溶媒と水を加え、上記中和によって生成した塩と熱分解反応に用いた溶媒（例えば、テトラエチレングリコール）とを水層として分離し、得られた油層から上記有機溶媒（例えば、メチルイソブチルケトン）を蒸留等にて留去し、この後、このようにして得られた蒸留残渣に晶析溶媒を加えて、晶析させ、精製することによって、熱分解反応による反応生成物を精製品として得ることができる。この反応生成物は、種々の分析の結果、原料であるヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類に対応して、一般式 (V)

【0041】

【化 14】



【0042】(式中、R 及び n は前記と同じである。) で表される 1, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-シクロヘキセン類であると推定される。このようにして、ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解反応によって得られる反応生成物を分離し、必要に応じて、精製した後、これを次工程の水素化反応に供するのである。

【0043】しかしながら、本発明によれば、上記ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解にアルカリ触媒を用いた場合には、反応終了後、得られた反応混合物を、これに酸を加えてアルカリを中和した後、晶析、濾過等の精製を施すことなく、そのまま、次工程の水素化反応の原料として用い、また、上記ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解にアルカリ触媒を用いなかった場合には、反応終了後、得られた反応混合物に晶析濾過等の精製を施すことなく、そのまま、これを次工程の水素化反応の原料として用いることが、反応工程の簡略化の観点から好ましい。

【0044】かくして、本発明によれば、好ましくは、ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類を熱分解し、得られた反応混合物を水素化反応に付することによって、目的とする 4- (4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) -1-ヒドロキシベンゼン類を得ることができる。本発明によれば、このようにして、ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類から出発して、目的とする 4- (4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) -1-ヒドロキシベンゼン類を、通常、約 75% 又はそれ以上の収率にて得ることができる。

【0045】より詳細には、本発明によれば、ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解によって得られた反応混合物は、通常、水素化触媒の存在下に、これを水素化処理する。この水素化触媒としては、従来より知られている水素化触媒を用いることができる。従って、例えば、ラネーニッケル、還元ニッケル、ニッケル担持触媒等のニッケル触媒、ラネーコバルト、還元コバルト、コバルト担持触媒等のコバルト触媒、ラネー銅等の銅触媒、酸化パラジウム、パラジウム黒、パラジウム/カーボン等のパラジウム触媒、プラチナ黒、プラチナ/カーボン等のプラチナ触媒、ロジウム触媒、クロム触媒、銅クロム触媒等が用いられる。これらのなかでは、特に、パラジウム等の白金族触媒が好ましく、特に、パラジウム触媒が好ましく用いられる。

【0046】このような水素化触媒は、ヒドロキシフェ

ニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解によって得られた反応混合物 100 重量部に対して、通常、0.1~20 重量部、好ましくは、0.2~10 重量部の範囲で用いられる。

【0047】この水素化反応において、反応温度は、通常、20~60℃の範囲である。

【0048】ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解によって得られた反応混合物の水素化処理は、気相においても行うことができるが、操作性の点から、好ましくは、溶液状態で行うのが好ましく、その際、反応溶媒を用いるのが好ましい。この反応溶媒としては、工程の簡略化の観点から、前記ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解反応において用いた溶媒をそのまま用いることが好ましい。また、反応は、好ましくは、常圧下で行われる。このような反応条件において、ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解によって得られた反応混合物の水素化処理は、通常、20分程度から3時間程度で終了する。

【0049】このようにして、ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の熱分解によって得られた反応混合物を水素化反応に付し、その反応終了後、得られた反応混合物から、常法に従って、触媒を分離した後、晶析濾過等の方法にて、本発明の目的物である 4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-1-ヒドロキシベンゼン類の粗製品を得ることができ、これを、更に必要に応じて、再度、晶析濾過等の方法にて精製すれば、高純度品を得ることができる。

【0050】従って、本発明の方法によって得られる前記一般式 (II) で表される 4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-1-ヒドロキシベンゼン類として、具体的には、その原料である前記一般式 (I) で表されるヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類に対応して、例えば、4-

(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2-メチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-3-メチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2, 6-ジメチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2, 3-ジメチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2, 5-ジメチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2, 3, 5-トリメチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2, 3, 6-トリメ

チル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2-エチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-3-エチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2-イソプロピル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-3-イソプロピル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2-n-プロピル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-3-n-プロピル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2-n-ブチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-3-n-ブチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2-t-ブチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-3-t-ブチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2, 6-ジエチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2, 3-ジエチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2, 5-ジエチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2, 3, 5-トリエチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2, 3, 6-トリエチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2, 6-ジイソプロピル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2, 3-ジイソプロピル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2, 5-ジイソプロピル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2, 6-ジ-t-ブチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2, 3-ジ-t-ブチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2, 5-ジ-t-ブチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2-メチル-6-イソプロピル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2-t-ブチル-5-メチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル)-2-メチル-6-t-ブチル-1-ヒドロキシベンゼン、4-

- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 2, 6-ジ-*t*-ブチル-5-メチル-1-ヒドロキシベンゼン 4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 2-トリフルオロメトキシ-1-ヒドロキシベンゼン、4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 2-シクロヘキシル-5-メチル-1-ヒドロキシベンゼン、4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 2-*n*-ヘプチル-1-ヒドロキシベンゼン、4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 2-シクロヘキシル-1-ヒドロキシベンゼン、4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 2, 6-ジシクロヘキシル-1-ヒドロキシベンゼン、4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 2-メトキシ-1-ヒドロキシベンゼン、4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 3-メトキシ-1-ヒドロキシベンゼン、4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 2-*t*-ブトキシ-1-ヒドロキシベンゼン、4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 3-モノクロロメトキシ-1-ヒドロキシベンゼン、4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 2-フェニル-1-ヒドロキシベンゼン、4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 2, 6-ジフェニル-1-ヒドロキシベンゼン、4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 1, 3-ジヒドロキシベンゼン、4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 1, 2-ジヒドロキシベンゼン、4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン等を挙げることができる。

【0051】 本発明によれば、出発原料として、前記一般式 (III) で表される 4- (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサノンと前記一般式 (IV) で表される置換フェノール類を用い、これらを酸触媒の存在下に反応させて、前記一般式 (I) で表されるヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類を生成させ、次いで、前述したように、これを熱分解し、かくして、得られた反応混合物を前述したように、水素化反応に付して、目的とする前記一般式 (II) で表される 4- (4' - (4'' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル) - 1-ヒドロキシベンゼン類を得ることができる。

【0052】 上記方法においても、中間生成物であるヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類とその熱分解反応生成物をそれぞれの反応終了後に単離し、必要に応じて、それぞれ精製した後に、それらを次の工程の原料として用いてもよく、他方、それぞれの反応終了後、得られた反応生成物を単離、精製することなく、必要に応じて、中和し、又は触媒を分離し、又

は必要に応じて、水層を分液し、又は有機溶媒や反応原料、揮発性副生物を減圧蒸留等により分離除去した後に、(晶析濾過等による精製工程前に、) 次の工程の原料として用いてもよい。

【0053】 しかしながら、本発明によれば、上記のうち、後者に従って、それぞれの反応終了後、得られた反応生成物を単離、精製することなく、得られた反応混合液を中和し、又は触媒を分離した後、(精製工程前に、) それぞれの反応生成物を含む反応混合物を次工程の原料として用いる方が、中間の反応生成物の分離や精製工程の必要がないので望ましい。

【0054】 酸触媒の存在下、前記一般式 (III) で表される 4- (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサノンと前記一般式 (IV) で表される置換フェノール類とを反応させて、前記一般式 (I) で表されるヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類を得るには、例えば、特開 2000-63308 号公報に記載されている方法と同様の方法によればよい。

【0055】 上記一般式 (IV) で表される置換フェノール類において、R 及び n は前記一般式 (I) のそれと同じである。従って、上記置換フェノール類として、具体的には、例えば、フェノール、*o*-又は *m*-クレゾール、2, 3-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 5-又は 3, 6-キシレノール、2, 3, 5-又は 2, 3, 6-トリメチルフェノール、2-エチルフェノール、3-エチルフェノール、2-*n*-プロピルフェノール、3-*n*-プロピルフェノール、2-イソプロピルフェノール、3-イソプロピルフェノール、2-*n*-ブチルフェノール、3-*n*-ブチルフェノール、2-イソブチルフェノール、3-イソブチルフェノール、2-*s*-ブチルフェノール、3-*s*-ブチルフェノール、2-イソプロピル-5-メチルフェノール、2-*t*-ブチル-5-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2-*n*-ヘプチルフェノール、2-シクロヘキシルフェノール、2, 6-ジシクロヘキシルフェノール、3-メチル-6-シクロヘキシルフェノール、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、2-*t*-ブトキシフェノール、3-クロロメトキシフェノール、2-トリフルオロメトキシフェノール、*o*-フェニルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノール、レゾルシノール、カテコール、ピロガール等を挙げることができる。

【0056】 このような置換フェノール類と 4- (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサノンとの反応において、置換フェノール類は、4- (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサノン 1 モル部に対して、通常、2~20 モル部の範囲で用いられる。

【0057】 上記置換フェノール類と 4- (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサノンとの反応において、反応溶剤は用いてもよく、また、用いなくてもよい。反応溶剤を用いる場合、例えば、脂肪族アルコール、芳香族

炭化水素又はこれらの混合溶剤が用いられる。アルコールとしては、用いる反応原料、得られる生成物の溶解度、反応条件、反応の経済性等を考慮して、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール等を挙げることができる。また、芳香族炭化水素溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、クメン等を挙げることができる。このような溶剤は、通常、用いる4-(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサノン100重量部に対して、100~500重量部の範囲で用いられるが、これに限定されるものではない。

【0058】本発明において、上記酸触媒としては、乾燥塩化水素ガスが好ましく用いられるが、しかし、これに限定されるものではなく、例えば、塩酸、硫酸、無水硫酸、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、シュウ酸、ギ酸、リン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等も用いられる。このような酸触媒は、例えば、乾燥塩化水素ガスの場合は、好ましくは、反応系内を飽和させる量にて用いられる。更に、本発明によれば、反応を促進するために、メルカプタン等（例えば、オクチルメルカプタン）の助触媒を用いることができる。

【0059】反応は、通常、20~80℃、好ましくは、20~50℃の範囲の温度にて、反応器中の反応混合物に乾燥塩化水素ガスを吹き込みながら、攪拌下、2~48時間程度、通常、6~24時間程度行なえばよい。

【0060】反応終了後、得られた反応混合物にアルカリを加えて、酸触媒を中和した後、水層に適宜の晶析溶剤を加えるか、又は水層を分離除去し、必要に応じて、得られた有機層を常圧又は減圧下に濃縮した後、これに適宜の晶析溶剤を加えるかして、粗結晶を析出させ、次いで、この粗結晶を濾取し、これを更に適宜の晶析溶剤から晶析させることによって、ヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類の精製品を得ることができる。本発明によれば、上記粗結晶や精製品を次工程の熱分解の原料として用いることができる。

【0061】しかし、本発明によれば、前述したように、反応工程を簡略化するために、反応終了後、得られた反応混合物にアルカリを加えて、酸触媒を中和した後、水層を分離除去し、かくして、得られた油状の反応混合物を次工程の熱分解の原料として用いるのが望ましい。

【0062】このヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類を含む油状の反応混合物を前述したようにして、好ましくは、アルカリ触媒の存在下に、熱分解し、次いで、得られた反応混合物を水素化反応に付することによって、目的とする前記一般式(II)で表される4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル)

シクロヘキシル)-1-ヒドロキシベンゼン類を得ることができる。

【0063】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法によれば、置換フェノール類と4-(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサノンとから出発する場合を含めて、工業的に入手の容易な原料を用いて、工業的な実施の容易な反応条件下に反応を行って、目的とする4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)-1-ヒドロキシベンゼン類を高収率、高純度で得ることができる。

【0064】更に、本発明によれば、出発原料として、分子の一方の末端のヒドロキシフェニル基にのみ、例えば、アルキル基のような置換基を有するヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類を用いることによって、分子の一方の末端のヒドロキシフェニル基にのみ、例えば、アルキル基のような置換基を有する非対称構造の4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)-1-ヒドロキシベンゼン類を得ることができる。

【0065】このような非対称構造の4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)-1-ヒドロキシベンゼン類は、対称構造の4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)-1-ヒドロキシベンゼン類に比べて、例えば、有機溶媒への溶解性にすぐれることが期待される。

【0066】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0067】実施例1

4-(4'- (4''-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)-2-メチル-1-ヒドロキシベンゼンの製造)

1-(4-ヒドロキシフェニル)-4,4-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサノン 50.0g (0.127モル、高速液体クロマトグラフィーによる純度98.2%)と48%水酸化ナトリウム水溶液 0.3g (上記出発原料に対して0.4重量%)とテトラエチレングリコール 20g (上記出発に対して40重量%)とを反応容器(300mL容量四つ口フラスコ)に仕込み、反応容器を窒素置換した後、反応容器内を圧力40mmHgの減圧とし、温度210℃程度において、約4時間、熱分解反応を行った。留出物の留出がなくなった時点を反応の終点とした。反応終了後、得られた反応混合物に50%酢酸水溶液を加えて、pH6程度に中和した後、含水油状混合物 55.3gを得た。

【0068】このようにして得られた上記含水油状混合物にメチルイソブチルケトンと水とを加え、分液して、上記酢酸による中和によって生成した塩と反応溶剤として用いたテトラエチレングリコールとを水層として除去

した後、上記メチルイソブチルケトンを留去し、残留物として油状物 35.3 g を得た。この油状物は、高速液体クロマトグラフィー分析の結果、1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)-1-シクロヘキセンであることが確認された。1-(4-ヒドロキシフェニル)-4,4-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンに対する反応選択率は 91.5% であった。

【0069】次に、上記油状物 1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)-1-シクロヘキセン 35.3 g とイソプロピルアルコール 480 g (上記油状物に対して 1400 重量%) とラネーニッケル触媒 6.4 g を反応容器 (2 L 容量のオートクレーブ) に仕込んだ後、反応容器内を窒素置換した。次いで、反応容器内を水素置換し、その後、反応容器内を昇温し、約 45℃ に達した時点で反応容器内の水素圧が 0.2 MPa になるように調整した。

【0070】反応を開始して約 2.5 時間後に水素吸収が停止したので、得られた反応混合物を 50℃ に保ちながら、濾過して、触媒を除去した。次いで、得られた濾液から、常圧下、少量の目的物が析出するに至るまで、イソプロピルアルコールを留去した後、目的物を晶析、濾過して、4-(4'-(4"-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)-2-メチル-1-ヒドロキシベンゼ*

* ン 29.3 g を白色固体として得た。高速液体クロマトグラフィー分析による純度は 96.5% であった。シス体/トランス体の比率は 4/6 であった。1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)-1-シクロヘキセンに対する収率は 78.9 モル% であった。

【0071】融点 (示差熱分析法) : 159℃

分子量 (質量分析法) : (M⁺) 282

プロトン NMR (400 MHz、化学シフト δ (ppm)、溶媒 DMSO-d)

1.51 (2H, t, J = 8.8 Hz)

1.65~1.75 (2H, m)

1.83 (4H, d, J = 7.2 Hz)

2.08 (1.2H, s)

2.10 (1.8H, s)

2.36~2.47 (1.2H, m)

2.66~2.77 (0.8H, m)

6.68 (3H, d, J = 8.4 Hz)

6.85 (1H, d, J = 8.4 Hz)

6.92 (1H, s)

7.03 (2H, dd, J = 8.0 Hz, 2.4 Hz)

8.97 (1H, s)

9.11 (1H, s)

フロントページの続き

(72)発明者 大野 裕康
和歌山市小雑賀二丁目 5 番 115 号 本州化学工業株式会社総合研究所内

F ターム (参考) 4H006 AA02 AC42 FC52 FE13
4H039 CA40 CB10